

DERWENT-ACC-NO: 1987-323676

DERWENT-WEEK: 198746

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Ceramics compsn. for redn. oxidn.
type semiconductor
oxide matrix with capacitor - comprises barium-titanium
earth element and oxide(s) of nickel, niobium, rare
manganese

PATENT-ASSIGNEE: MURATA MFG CO LTD [MURA]

PRIORITY-DATA: 1986JP-0072100 (March 28, 1986)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC	
LANGUAGE				
JP 62229602 A	005	October 8, 1987		N/A
	N/A			

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
JP 62229602A			
1986JP-0072100		N/A	
		March 28, 1986	

INT-CL (IPC): C04B035/46, H01B003/12

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 62229602A

BASIC-ABSTRACT:

The ceramics compsn. comprises BaTiO₃, as a matrix, 0.0-0.7 wt% Ni as NiO, 0.2-4.0 wt% Nb₂O₅, 0.2-1.0 wt% of at least one of oxide of rare earth elements, and 0-0.5 wt% Mn as MnO.

USE - The ceramics compsn. is for BaTiO₃ system. With the ceramic compsn. small size and large capacity, high reliability and good

temp. characteristics
of permittivity can be given to capacitors.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: L02 L03 V01 X12

CPI-CODES: L02-G07C; L03-B03D; L04-E;

EPI-CODES: V01-B03A; X12-E01A;

⑯ 公開特許公報 (A)

昭62-229602

⑤Int.Cl.⁴H 01 B 3/12
C 04 B 35/46

識別記号

303

庁内整理番号

8623-5E
7412-4G

④公開 昭和62年(1987)10月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑤発明の名称 還元再酸化型半導体コンデンサ用磁器組成物

⑥特願 昭61-72100

⑥出願 昭61(1986)3月28日

⑦発明者	万代	治文	長岡京市天神2丁目26番10号	株式会社村田製作所内
⑦発明者	内藤	康行	長岡京市天神2丁目26番10号	株式会社村田製作所内
⑦発明者	加地	敏晃	長岡京市天神2丁目26番10号	株式会社村田製作所内
⑦発明者	山田	裕久	長岡京市天神2丁目26番10号	株式会社村田製作所内
⑦出願人	株式会社村田製作所		長岡京市天神2丁目26番10号	株式会社村田製作所内
⑦代理人	弁理士 岡田 全啓		外1名	

明細書

1. 発明の名称

還元再酸化型半導体コンデンサ用磁器組成物

2. 特許請求の範囲

BaTiO₃を基体として、

ニッケル成分を NiOに換算して 0.1~0.7 重量%、

Nb₂O₅を 0.2~4.0 重量%、

希土類酸化物の少なくとも1種を 0.2~1.0 重量%、および

マンガン成分を MnOに換算して 0~0.5 重量% 含んだ、還元再酸化型半導体コンデンサ用磁器組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明はチタン酸バリウム系の還元再酸化型半導体コンデンサ用磁器組成物に関する。

(従来技術)

還元再酸化型半導体コンデンサは、誘電体磁器を還元性雰囲気中で熱処理して半導体化し、次い

で酸化性雰囲気で熱処理を行って表面に誘電体層を形成して、これに電極を付与することによって得られる。こうして得られた還元再酸化型半導体コンデンサは、小型大容量化が可能で比較的優れた誘電率の温度特性を有している。そして、誘電率の温度特性をさらに改善するためには、特公昭56-37691号公報や特公昭56-40965号公報に開示されている組成物のように、Biを添加したものが提案されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、このようなBiを添加した組成物では、焼成する際にBiが蒸発し、これによって誘電体層の表面が粗になって磁器組成が不均一かつ不均質となる。このため、誘電体層を薄くし小型大容量を図る場合には、絶縁抵抗や破壊電圧が著しく低下し、実用性に乏しくなる。

それゆえに、この発明の主たる目的は、小型大容量で信頼性が高く、しかも誘電率の温度特性が良好な還元再酸化型半導体コンデンサ用磁器組成物を提供することである。

(問題点を解決するための手段)

この発明は、 BaTiO_3 を基体として、ニッケル成分を NiO に換算して 0.1~0.7 重量%、 Nb_2O_5 を 0.2~4.0 重量%、希土類酸化物の少なくとも 1 種を 0.2~1.0 重量%、およびマンガン成分を MnO に換算して 0~0.5 重量%含んだ、還元再酸化型半導体コンデンサ用磁器組成物である。

この発明の還元再酸化型半導体コンデンサ用磁器組成物を用いるコンデンサは、たとえば、次のようにして作成される。すなわち、組成物の基本となる BaTiO_3 、添加物である NiO もしくは焼成時に分解して NiO となるニッケル化合物、 Nb_2O_5 、希土類酸化物および MnO もしくは焼成時に分解して MnO となるマンガン化合物を調合混合し、この混合物を成形して焼成し、次いで還元性雰囲気中 800~900°Cで熱処理を行って半導体磁器とした後、酸化性雰囲気中 650~850°Cで熱処理を行って半導体磁器表面に、誘電体層を形成し、さらに表面に電極を付与して半導体コンデンサが構成される。

(発明の効果)

この発明によれば、小型大容量で信頼性が高く、誘電率の温度特性が良好なコンデンサを得ることができる。さらに、焼成時に蒸発する Bi などのような物質が存在しないため、誘電体層を緻密にすることができ、絶縁抵抗や破壊電圧の水準が高く信頼性の高いコンデンサが得られる。また、焼成時に蒸発する物質が存在しないことによって、量産しても組成の変動が少なく歩留まりがよい。

この発明の上述の目的、その他の目的、特徴および利点は、以下の実施例の詳細な説明から一層明らかとなろう。

(実施例)

試料の作成にあたって、所定の原料を別表 1 の組成となるように秤量し、これらに酢酸ビニルのバインダを加え、ボットミルを用いて 16 時間湿式混合した。次に、この混合物を脱水・乾燥し、50 メッシュの篩に通して整粒した後、2500 kg/cm²の圧力を加えて、直径 10 mm、厚さ 0.5 mm に成形する。そして、これを 1300~1400

で 2 時間焼成して、誘電体磁器を得た。このようにして得た誘電体磁器を、800~900°Cの還元性雰囲気で 1 時間熱処理して、半導体磁器とした。この半導体磁器に電極用の銀ペーストを塗布し、650~850°Cで 30 分間酸化性雰囲気で焼き付けて、その磁器表面に誘電体層を形成するとともに電極を形成し、還元再酸化型半導体コンデンサを得た。

このようにして作成したコンデンサについて、次に示す特性をそれぞれの条件や測定方法を用いて測定し、別表 1 の結果を得た。

(1) 常温での誘電率および誘電体損失：周波数 1 kHz、印加電圧 1 V r. m. s.、温度 20°Cの条件。

(2) 常温での面積容量：周波数 1 kHz、印加電圧 0.1 V r. m. s.、温度 20°Cの条件(ただし、他の特性との比較を容易にするために、各試料とも電極焼き付け条件を調整することにより、120 nF/cm²とした)。

(3) 絶縁抵抗：温度 20°Cで、直流電圧 25 V

を印加した後の 60 秒間後の値。

(4) 破壊電圧：DC 昇圧破壊方式による値。

(5) キュリー点

(6) 誘電率の温度特性：+20°Cにおける誘電率の値を基準とし、-25°C~+85°C間の容量温度変化率の最大・最小を表した値。

また、 BaTiO_3 を基体とし、これに Bi_2O_3 を 1.0 重量%、 Bi_2O_3 を 1.60 重量%、 ZrO_2 を 1.6 重量% および MnO を 0.05 重量% 添加した組成物を、前述の試料と同じ作成方法で従来の還元再酸化型半導体磁器コンデンサとした。そして、前述の(1)、(2)、(3)、(4)、(6)の各特性について測定し、これをこの発明による還元再酸化型半導体コンデンサの平均的な特性とともに別表 2 に示した。

なお、別表 1 中で *印を付したものはこの発明の範囲外のものであり、それ以外はこの発明の範囲内のものである。

この別表 1 から明らかなように、この発明の還元再酸化型半導体磁器組成物における組成の限定理由は次のとおりである。

(1) NiO 成分の添加が NiO に換算して 0.1 重量 % 未満では、常温での誘電率が高くなり、誘電率の温度特性が悪くなる（試料番号 1 参照）。また、NiO 成分の添加が NiO に換算して 0.7 重量 % を超えると、常温での誘電率が低くなる。このため、面積容量を $120 \text{ nF}/\text{cm}^2$ としたとき、表面の誘電体層が非常に薄くなり、絶縁抵抗および破壊電圧が小さくなる（試料番号 5 参照）。なお、実施例では NiO を添加したが、他のニッケル化合物を NiO に換算して 0.1~0.7 重量 % 含まれるように添加しても同じ効果があった。

(2) Nb₂O₅ の添加が 0.2 重量 % 未満ではキュリー点が高くなり、常温での誘電率が低くなる。このため、面積容量を $120 \text{ nF}/\text{cm}^2$ としたとき、表面の誘電体層が薄くなり、絶縁抵抗および破壊電圧が低くなる（試料番号 6 参照）。また、Nb₂O₅ の添加が 4.0 重量 % を超えると、キュリー点が低くなり、常温での誘電率が低下し、かつ表面に角状の結晶が増大する。このため、面積容量を $120 \text{ nF}/\text{cm}^2$ としたとき、絶縁抵抗および破壊電

圧が低くなる（試料番号 9 参照）。

(3) Nd₂O₃ や CeO₂ などの希土類酸化物の添加は、還元再酸化速度を大きくし、かつ均一な磁器組成になるという効果を有し、破壊電圧が改善される。しかし、希土類酸化物の BaTiO₃ に対する総重量 % が 0.2 重量 % 未満では、不均一な磁器組成になり（試料番号 10 および 14 参照）、1.0 重量 % を超えると常温での誘電率が高すぎて、誘電率の温度特性が悪化する（試料番号 13 および 17 参照）。なお、他の希土類酸化物を 1 つまたは 2 つ以上組み合わせても同じ効果であった。

(4) MnO の添加は絶縁抵抗を向上させる効果がある。しかし、マンガン成分が MnO に換算して 0.5 重量 % を超えると常温での誘電率が低下する。このため、面積容量を $120 \text{ nF}/\text{cm}^2$ にしたとき、表面の誘電体層が薄くなり、絶縁抵抗および破壊電圧が低下する（試料番号 25 参照）。なお、実施例では MnCO₃ を添加したが、他のマンガン化合物を MnO に換算して 0~0.5 重量 % 含まれるように添加しても同じ効果があった。

このように、上述の実施例によれば、別表 2 に示すように、従来に比べて電気的特性が向上した還元再酸化型半導体コンデンサを得ることができる。

なお、この実施例では、ニッケル成分として、NiO を用いたが、焼成して NiO をつくる他のニッケル化合物を NiO に換算して 0.1~0.7 重量 % 添加してもよい。また、実施例では、マンガン成分として、MnCO₃ を用いたが、焼成して MnO をつくる他のマンガン化合物を MnO に換算して 0~0.5 重量 % 添加してもよい。

特許出願人 株式会社 村田製作所
代理人 弁理士 岡田 全啓
(ほか 1 名)

*印はこの発明範囲外

表-1

性 特 性

試料番号	誘電率 (nF/cm ³)	面積容量 (nF/cm ²)	絶縁体損失 (%)			絶縁抵抗 (Ω)	接觸圧 (V)	誘電率の温度特性 (%) -25°C +85°C	成 織		
			接觸体 損失 (%)	接觸部 損失 (%)	接觸部 損失 (%)				NiO 基本組成物 (重量%)	Nb ₂ O ₅ (重量%)	希土類 Nd ₂ O ₃ (重量%)
1 *	5,000	120	0.6	7×10 ¹⁰	1100	- 5.0	- 19.1	1 *	BaTiO ₃	0. 0.5	1. 2
2	4,600	120	0.8	3×10 ¹⁰	900	- 8.1	- 9.0	2	BaTiO ₃	0. 1.0	1. 2
3	4,300	120	1.1	3×10 ¹⁰	800	- 6.6	- 9.4	3	BaTiO ₃	0. 4.0	1. 2
4	4,200	120	1.5	1×10 ¹⁰	750	- 6.0	- 9.0	4	BaTiO ₃	0. 7.0	1. 2
5 *	3,500	120	2.2	6×10 ⁷	350	- 6.5	- 8.8	5 *	BaTiO ₃	0. 8.0	1. 2
6 *	2,000	120	1.5	9×10 ⁸	400	- 16.2	+ 6.0	6 *	BaTiO ₃	0. 4.0	0. 1
7	3,500	120	1.0	2×10 ¹⁰	950	- 8.1	- 3.6	7	BaTiO ₃	0. 4.0	0. 2
8	3,600	120	1.1	1×10 ¹⁰	800	- 4.3	- 7.0	8	BaTiO ₃	0. 4.0	4. 0
9 *	2,600	120	0.6	6×10 ⁸	600	+ 7.0	- 13.0	9 *	BaTiO ₃	0. 4.0	4. 5
10 *	2,800	120	1.2	4×10 ¹⁰	400	- 8.2	- 9.0	10 *	BaTiO ₃	0. 4.0	1. 2
11	3,800	120	0.7	2×10 ¹⁰	900	- 7.3	- 9.2	11	BaTiO ₃	0. 4.0	1. 2
12	4,500	120	0.9	6×10 ¹⁰	850	- 6.8	- 8.8	12	BaTiO ₃	0. 4.0	1. 2
13 *	5,200	120	1.2	7×10 ¹⁰	950	- 15.2	- 16.6	13 *	BaTiO ₃	0. 4.0	1. 2
14 *	2,700	120	1.2	5×10 ¹⁰	400	- 8.2	- 9.0	14 *	BaTiO ₃	0. 4.0	1. 2
15	3,600	120	0.7	6×10 ¹⁰	800	- 7.6	- 8.9	15	BaTiO ₃	0. 4.0	1. 2
16	4,600	120	0.6	4×10 ¹⁰	750	- 6.6	- 9.3	16	BaTiO ₃	0. 4.0	1. 2
17 *	5,000	120	1.2	8×10 ¹⁰	950	- 19.1	- 12.2	17 *	BaTiO ₃	0. 4.0	1. 2
18	3,700	120	1.0	5×10 ¹⁰	800	- 8.2	- 9.0	18	BaTiO ₃	0. 4.0	1. 2
19	4,100	120	1.1	3×10 ¹⁰	750	- 7.7	- 8.7	19	BaTiO ₃	0. 4.0	1. 2
20	4,600	120	0.8	2×10 ¹⁰	900	- 8.3	- 9.2	20	BaTiO ₃	0. 4.0	1. 2
21	4,300	120	1.0	4×10 ¹⁰	850	- 8.6	- 9.1	21	BaTiO ₃	0. 4.0	1. 2
22	4,200	120	0.7	9×10 ¹⁰	920	- 6.6	- 8.7	22	BaTiO ₃	0. 4.0	1. 2
23	3,800	120	0.9	6×10 ¹⁰	860	- 5.5	- 8.3	23	BaTiO ₃	0. 4.0	1. 2
24	3,600	120	1.0	4×10 ¹⁰	800	- 6.4	- 8.2	24	BaTiO ₃	0. 4.0	1. 2
25 *	2,900	120	0.6	6×10 ¹⁰	500	- 5.9	- 9.2	25 *	BaTiO ₃	0. 4.0	1. 2

*印はこの発明範囲外

*印はこの発明範囲外

試料番号	誘電率 (nF/cm ³)	面積容量 (nF/cm ²)	絶縁体損失 (%)			絶縁抵抗 (Ω)	接觸圧 (V)	誘電率の温度特性 (%) -25°C +85°C	成 織		
			接觸体 損失 (%)	接觸部 損失 (%)	接觸部 損失 (%)				NiO 基本組成物 (重量%)	Nb ₂ O ₅ (重量%)	希土類 Nd ₂ O ₃ (重量%)
1 *	5,000	120	0.6	7×10 ¹⁰	1100	- 5.0	- 19.1	1 *	BaTiO ₃	0. 0.5	1. 2
2	4,600	120	0.8	3×10 ¹⁰	900	- 8.1	- 9.0	2	BaTiO ₃	0. 1.0	1. 2
3	4,300	120	1.1	3×10 ¹⁰	800	- 6.6	- 9.4	3	BaTiO ₃	0. 4.0	1. 2
4	4,200	120	1.5	1×10 ¹⁰	750	- 6.0	- 9.0	4	BaTiO ₃	0. 7.0	1. 2
5 *	3,500	120	2.2	6×10 ⁷	350	- 6.5	- 8.8	5 *	BaTiO ₃	0. 8.0	1. 2
6 *	2,000	120	1.5	9×10 ⁸	400	- 16.2	+ 6.0	6 *	BaTiO ₃	0. 4.0	0. 1
7	3,500	120	1.0	2×10 ¹⁰	950	- 8.1	- 3.6	7	BaTiO ₃	0. 4.0	0. 1
8	3,600	120	1.1	1×10 ¹⁰	800	- 4.3	- 7.0	8	BaTiO ₃	0. 4.0	0. 1
9 *	2,600	120	0.6	6×10 ⁸	600	+ 7.0	- 13.0	9 *	BaTiO ₃	0. 4.0	4. 5
10 *	2,800	120	1.2	4×10 ¹⁰	400	- 8.2	- 9.0	10 *	BaTiO ₃	0. 4.0	1. 2
11	3,800	120	0.7	2×10 ¹⁰	900	- 7.3	- 9.2	11	BaTiO ₃	0. 4.0	1. 2
12	4,500	120	0.9	6×10 ¹⁰	850	- 6.8	- 8.8	12	BaTiO ₃	0. 4.0	1. 2
13 *	5,200	120	1.2	7×10 ¹⁰	950	- 15.2	- 16.6	13 *	BaTiO ₃	0. 4.0	1. 2
14 *	2,700	120	1.2	5×10 ¹⁰	400	- 8.2	- 9.0	14 *	BaTiO ₃	0. 4.0	1. 2
15	3,600	120	0.7	6×10 ¹⁰	800	- 7.6	- 8.9	15	BaTiO ₃	0. 4.0	1. 2
16	4,600	120	0.6	4×10 ¹⁰	750	- 6.6	- 9.3	16	BaTiO ₃	0. 4.0	1. 2
17 *	5,000	120	1.2	8×10 ¹⁰	950	- 19.1	- 12.2	17 *	BaTiO ₃	0. 4.0	1. 2
18	3,700	120	1.0	5×10 ¹⁰	800	- 8.2	- 9.0	18	BaTiO ₃	0. 4.0	1. 2
19	4,100	120	1.1	3×10 ¹⁰	750	- 7.7	- 8.7	19	BaTiO ₃	0. 4.0	1. 2
20	4,600	120	0.8	2×10 ¹⁰	900	- 8.3	- 9.2	20	BaTiO ₃	0. 4.0	1. 2
21	4,300	120	1.0	4×10 ¹⁰	850	- 8.6	- 9.1	21	BaTiO ₃	0. 4.0	1. 2
22	4,200	120	0.7	9×10 ¹⁰	920	- 6.6	- 8.7	22	BaTiO ₃	0. 4.0	1. 2
23	3,800	120	0.9	6×10 ¹⁰	860	- 5.5	- 8.3	23	BaTiO ₃	0. 4.0	1. 2
24	3,600	120	1.0	4×10 ¹⁰	800	- 6.4	- 8.2	24	BaTiO ₃	0. 4.0	1. 2
25 *	2,900	120	0.6	6×10 ¹⁰	500	- 5.9	- 9.2	25 *	BaTiO ₃	0. 4.0	1. 2

表-2

	面積 容量 (nF/cm ²)	誘電体損失 (%)	誘電率の温度特性 (%) -25°C ~ +85°C	絶縁 抵抗 (Ω)	破壊電圧 (V)
実施例	120	1.0以下	±10以下	1×10^{10} 以上	600以上
従来	120	1.5	-13~-15	5×10^8	400